

## **TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS MEDIANTE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS DE UN PRECURSOR RENOVABLE**

M.C. Basso, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman\*

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía - PINMATE-  
Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
Intendente Guiraldes 2620. Ciudad Universitaria. (1428) Buenos Aires, Argentina.  
Teléfono: 54-11-45763383. Fax: 54-11-45763366. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

### **RESUMEN**

Se prepararon carbones activados empleando, como precursor, cañas de una especie herbácea renovable en períodos cortos, mediante un proceso de activación química, a fin de obtener adsorbentes de bajo costo y altamente eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Los carbones activados resultantes presentaron una alta efectividad (> 90%) en la remoción de iones Ni (II) de soluciones acuosas diluidas, usadas como modelo, incluso superior a la determinada para una muestra de carbón comercial empleada con fines comparativos, atribuible a su estructura porosa altamente desarrollada y al contenido de grupos funcionales oxigenados de su superficie. Las isothermas de adsorción de los iones Ni (II) sobre los carbones activados preparados se representaron satisfactoriamente mediante el modelo de Langmuir. Además, se encontró que el pH de la solución influye marcadamente sobre la adsorción del metal y se alcanzó una alta recuperación del metal y el adsorbente, mediante el tratamiento de los carbones usados con soluciones ácidas.

**Palabras clave:** carbón activado; aguas contaminadas; metales pesados; tratamiento de efluentes

### **INTRODUCCION**

La descarga en los cursos de agua de efluentes industriales contaminados con metales pesados es un grave problema a resolver, puesto que su presencia y acumulación provoca efectos tóxicos en las especies vivientes. La adsorción ha demostrado ser un proceso eficiente para la eliminación de metales del agua cuando los mismos se hallan presentes en baja concentración (Cooney, 1999). Entre los materiales adsorbentes, los carbones activados son especialmente útiles para el tratamiento de aguas y su empleo ha sido recomendado por organismos internacionales con este propósito. La capacidad de adsorción de los carbones activados se debe a su estructura porosa altamente desarrollada, que les confiere una gran área específica, y a la química de su superficie. Esta última juega un rol importante en la adsorción de los contaminantes (Toles et al., 2000).

La creciente demanda internacional de carbones activados, principalmente asociada a su uso en la resolución de problemas del medio ambiente, ha conducido a investigar el empleo de diversos residuos agroindustriales como potenciales precursores para su producción. Este tipo de materiales lignocelulósicos de bajo costo y abundante disponibilidad, tales como cáscaras o carozos de frutas, aserrín de maderas, bagazo de caña, son sometidos a diferentes estrategias de activación para su conversión en carbones activados (Heshel y Klose, 1995; Barthón, 1998; Razvigorova et al., 1998; Blanco Castro et al., 2000). En este contexto, algunos cultivos de rápido crecimiento, como los denominados genéricamente "energéticos", constituyen una alternativa interesante, aunque sólo escasamente explorada con este propósito, debido a su alto rendimiento en biomasa y carácter renovable en períodos cortos.

En el presente trabajo, se estudia la factibilidad de emplear carbones activados desarrollados a partir de una especie de rápido crecimiento (*Arundo donax L.*) por activación con ácido fosfórico para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas, utilizando soluciones diluidas de Ni (II) como modelo. Las características de estos carbones y su comportamiento en la adsorción de la especie metálica se comparan con los de una muestra de carbón comercial con buena capacidad de adsorción de metales. Se determinan las isothermas de adsorción y se examina la influencia del pH de la solución sobre la adsorción del níquel. Además, se analiza la posibilidad de recuperar el metal y el adsorbente.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para preparar el carbón activado (CA) se utilizó como materia prima o precursor, cañas de *Arundo donax L.*, una especie herbácea de fácil crecimiento y propagación en terrenos húmedos, proveniente de una zona agrícola de la provincia de Buenos Aires. Las cañas, libres de hojas y penachos, se cortaron, molieron y tamizaron. Se seleccionaron fracciones de diámetro de partícula en el rango 0.5-1mm. La caracterización química de las mismas se llevó a cabo mediante análisis próximo, según normas ASTM, y elemental, usando un instrumento Carlo Erba EA 1108. Se determinó el contenido de grupos funcionales oxigenados ácidos/ polarizables (GFO) de la superficie del precursor, utilizando un procedimiento modificado basado en el método de Boehm (Toles et al., 1999). Estos involucran fundamentalmente, carbonilos, fenoles, lactonas y ácidos carboxílicos.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis próximo y elemental y el contenido total de GFO, obtenidos para muestras de la caña empleada como precursor.

<u>Análisis próximo</u>	(% en peso, base seca)
Material volátil	71.30
Cenizas	4.56
Carbono fijo*	24.14
<u>Análisis elemental</u>	(% en peso, base seca y libre de cenizas)
C	49.33
H	5.99
N	0.30
O*	44.38
GFO (meq/g)	1.3

\* Estimado por diferencia.

Tabla 1 Caracterización química de la caña empleada como precursor.

La preparación del carbón activado (CA) se llevó a cabo mediante el proceso de activación química empleando ácido fosfórico como agente activante. Este consistió en impregnar el precursor con una solución acuosa de ácido fosfórico y carbonizarlo a 500°C durante 30 minutos en flujo de aire. El rendimiento obtenido fue de alrededor del 40 %.

Con fines comparativos, se seleccionó un carbón comercial (CC) con buena capacidad de adsorción de metales, producido por activación química de madera con ácido fosfórico.

La densidad aparente, el pH y el contenido de cenizas de las muestras de carbón preparado y comercial (CA y CC) se determinaron siguiendo procedimientos estándares y publicados (Ahmedna et al., 1997). Se utilizó un instrumento Micromeritics Gemini 2360 para determinar las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> (-196 °C). Se aplicó el modelo de BET a fin de ajustar las mismas y evaluar la superficie específica (S<sub>BET</sub>) de los carbonos activados. Se estimó el volumen total de poros (V<sub>t</sub>) a partir de la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido a la presión relativa más alta (p/p<sub>0</sub>=0.99). El contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos/ polarizables del carbón activado preparado y comercial se determinó con el mismo método utilizado para el precursor.

Se examinó comparativamente la capacidad de adsorción de iones Ni (II) de las muestras de carbón preparado y comercial utilizando soluciones acuosas de Ni (II) de 20 ppm. Estas se contactaron con diferentes masas de adsorbente y se agitaron a temperatura constante por un período prolongado (12 h), para el cual se constató previamente que se alcanzaban condiciones de equilibrio. Las experiencias se realizaron a 28°C y pH 5.8, usando un diámetro promedio de partícula de 325 µm. La concentración de Ni (II) en solución se determinó espectrofotométricamente (ASTM D 1886-65). Para la determinación de las isothermas de adsorción de iones Ni (II) sobre las muestras de carbón (CA), se empleó una dosis fija de carbón y soluciones de Ni (II) de concentración inicial variable entre 5 y 60 ppm.

Además, se analizó el efecto del pH de la solución sobre la adsorción de equilibrio del ión metálico para el carbón preparado utilizando una solución de Ni (II) de 20 ppm, manteniendo constante las demás condiciones experimentales. El pH se ajustó utilizando soluciones acuosas diluidas de ácido nítrico e hidróxido de sodio.

A fin de examinar la posibilidad de recuperar el CA y los iones metálicos, se llevó a cabo la desorción de la especie metálica de las muestras de carbón de caña mediante el siguiente procedimiento: luego de su empleo en la remoción de iones Ni (II) de soluciones de concentración 10.5 mg/L, se agitaron las mismas en una solución de HCl 0.15 N durante 12 h. Se determinaron la concentración de los iones de metal desorbidos, según se detallara precedentemente, y las isothermas de

adsorción de  $N_2$  de las muestras de CA usadas, una vez lavadas con agua destilada y secadas (Basso, 2001). La capacidad de adsorber iones  $Ni(II)$  de los CA regenerados se analizó nuevamente, siguiendo el procedimiento detallado para los ensayos de adsorción empleando las muestras de CA originales.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se presentan las características físicas y químicas determinadas para los carbones activados preparado y comercial.

parámetro	CA	CC
Densidad aparente ( $g/cm^3$ )	0.23	0.26
pH	5.9	6.1
Cenizas (%)	11.0	12.3
Area específica ( $m^2/g$ )	1194	1043
$V_t$ ( $cm^3/g$ )	1.03	0.91
GFO (meq/g)	3.3	3.0

Tabla 2 Propiedades fisico-químicas de los carbones activados preparado (CA) y comercial (CC).

Los carbones activados derivados de la caña exhiben valores de densidad aparente, pH y contenidos de cenizas comparables al comercial. Su área específica y volumen total de poros son algo mayores que los correspondientes al carbón comercial, indicando un mayor desarrollo de porosidad.

Los datos de la Tabla 2 indican que el carbón preparado posee un contenido de grupos ácidos superficiales ligeramente superior a la muestra comercial. Estos grupos afectan la adsorción de iones metálicos y su desarrollo depende de la naturaleza del precursor y de la estrategia de activación empleada (Toles et al., 1999). Comparando el contenido de GFO del carbón preparado con el determinado para el precursor (Tabla 1) se infiere un pronunciado desarrollo de los mismos en el proceso de activación.

En la Figura 1, se presentan comparativamente las curvas de dosaje obtenidas para las muestras de carbón activado preparado y comercial. Estas muestran el porcentaje de iones  $Ni(II)$  adsorbidos en el equilibrio sobre cada muestra, en función de la dosis de adsorbente empleada.

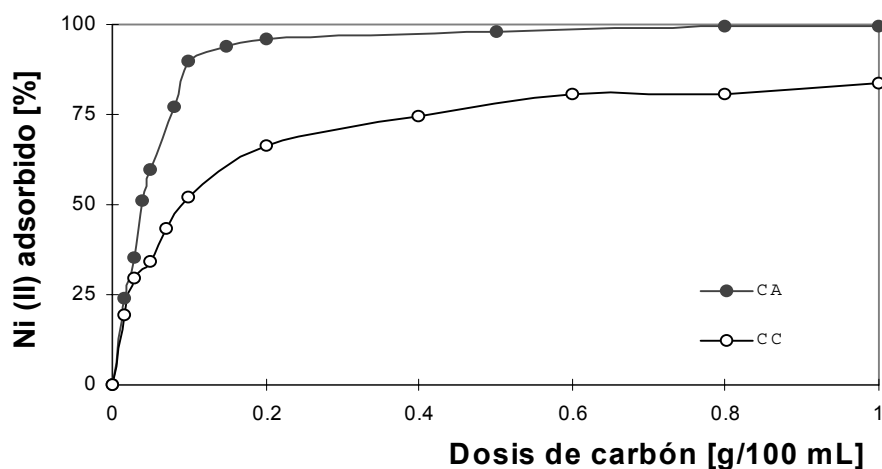


Figura 1. Efecto del dosaje del carbón preparado (CA) y del carbón comercial (CC) sobre la adsorción de iones  $Ni(II)$ . Condiciones: concentración inicial = 20 ppm; pH = 5.8;  $T = 28^{\circ}C$ ;  $t = 12$  h.

Como se observa en la Figura 1, en las condiciones ensayadas, se alcanza prácticamente la máxima adsorción de iones níquel con una dosis mínima de CA de 0.2 g /100 mL de solución. El carbón preparado (CA) presenta una mayor capacidad de adsorción, exhibiendo valores de adsorción mayores al 90 %, mientras que el carbón activado comercial (CC) no supera el 83%, aún para los máximos dosajes de carbón empleados. El comportamiento adsorptivo de CA puede atribuirse a su mayor desarrollo de poros, que proveen los sitios de adsorción, y al contenido de GFO, que favorecen la atracción electrostática entre la superficie del carbón y la especie metálica.

Se determinó la isoterma de adsorción de los iones Ni (II) sobre el carbón activado preparado a partir de la caña. A fin de describir los datos experimentales, se aplicó la isoterma modelo de Langmuir; la misma está dada por la siguiente ecuación (Cooney, 1999):

$$C_e/Q_e = 1/(X_m K) + (C_e/X_m) \quad (1)$$

donde  $Q_e$  representa la cantidad de iones Ni (II) adsorbidos por unidad de masa de adsorbente y  $C_e$  es la concentración de Ni (II), en condiciones de equilibrio.  $X_m$  y  $K$  son los parámetros característicos de Langmuir relacionados con la máxima capacidad de adsorción y la intensidad de la adsorción, respectivamente.

Como puede apreciarse en la Figura 2, la isoterma de Langmuir describe satisfactoriamente la adsorción de los iones Ni (II) sobre las muestras de carbón preparado, con un alto coeficiente de correlación ( $r^2 > 0.999$ ). Los parámetros  $X_m$  y  $K$  estimados resultaron, 25.8 mg/g y 2.59 L/mg, respectivamente.

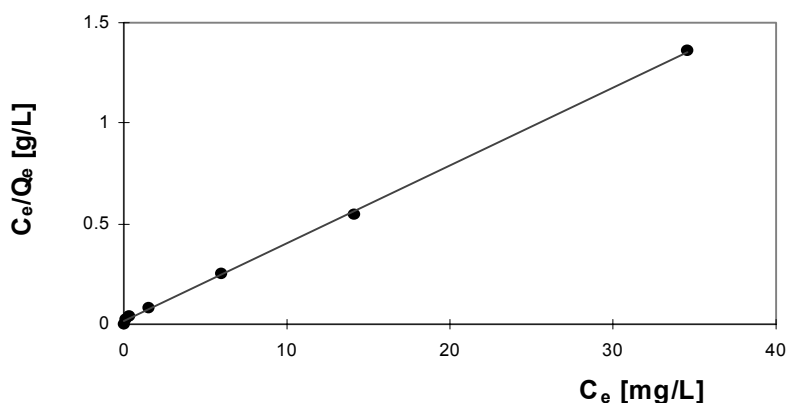


Figura 2. *Isoterma de Langmuir para la adsorción de iones Ni (II) sobre el carbón activado preparado. Comparación entre resultados experimentales y estimados. Condiciones: concentración inicial= 5 a 60 ppm; dosis de carbón= 0.1 g/100 mL; pH= 5.8; T =28°C; t= 12 h.*

En la Figura 3, se ilustra el efecto del pH inicial de la solución sobre la adsorción de Ni (II) en el equilibrio sobre el carbón preparado para una concentración inicial de 20 ppm.

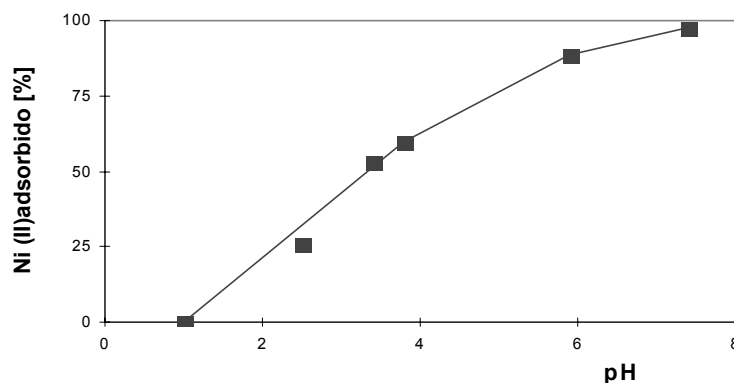


Figura 3. *Influencia del pH de la solución en la adsorción de iones Ni (II) sobre el carbón activado preparado. Condiciones: concentración inicial = 20 ppm; dosis de carbón= 0.1 g/100 mL; T =28°C; t= 12 h.*

A partir de la misma, puede apreciarse que existe una fuerte dependencia de la adsorción del metal con el pH de la solución. La adsorción aumenta progresivamente al incrementar el pH de la solución. A bajos valores de pH, la repulsión entre la superficie del carbón cargada positivamente y los cationes, como así también la alta concentración de protones en solución, resultarían predominantes, impidiendo que la adsorción de níquel sea considerable. Cuando el pH aumenta, estos efectos parecen reducirse, favoreciendo la adsorción y alcanzándose, consecuentemente, una alta remoción del metal (Seco et al., 1997).

Los resultados de los ensayos de desorción, empleando HCl, permitieron la recuperación del 90% de la especie metálica. Asimismo, se encontró que las propiedades de superficie de las muestras de carbón regeneradas y su capacidad de adsorción de iones Ni (II) permanecieron prácticamente inalteradas, respecto a las muestras originales. Estos resultados sugieren que la desorción de Ni (II) sobre los carbones activados desarrollados a partir de *Arundo donax* está gobernada por un mecanismo de intercambio iónico, por el cual los protones de la solución ácida empleada parecen competir y desplazar a los iones Ni (II) adsorbidos sobre la superficie de las muestras de carbón, permitiendo una eficiente recuperación de ambos.

## CONCLUSIONES

Se prepararon carbones activados a partir de cañas de *Arundo donax L.*, un precursor de bajo costo y renovable en períodos cortos, mediante un proceso de activación química empleando soluciones de ácido fosfórico como agente activante y condiciones moderadas de operación.

El carbón activado preparado presentó un área específica de 1194 m<sup>2</sup>/g y un volumen total de poros de 1.03 cm<sup>3</sup>/g, alcanzando una eficiencia en la remoción de Ni (II) mayor al 90 %. Esta resultó superior a la determinada para una muestra de carbón comercial empleada como referencia y puede atribuirse al importante desarrollo de poros que conforman la estructura del carbón activado preparado, como así también al contenido total de grupos funcionales oxigenados ácidos o polarizables de su superficie, que influyen significativamente sobre la adsorción de la especie metálica.

El modelo de Langmuir permitió representar satisfactoriamente la isoterma de adsorción de los iones níquel sobre el carbón de caña.

Se encontró que el pH de la solución afecta significativamente la adsorción del metal, favoreciéndose ésta al incrementar el pH. Además, se logró recuperar el 90% de los iones Ni (II) adsorbidos sobre las muestras del carbón activado preparado mediante desorción con solución de HCl, y se determinó que las propiedades de superficie y la capacidad de adsorción metálica del carbón activado regenerado se mantienen prácticamente inalteradas.

Los resultados obtenidos indican que los carbones activados preparados son adsorbentes altamente eficientes para la remoción de níquel de soluciones acuosas diluidas, sugiriendo la posibilidad de su utilización para el tratamiento económico de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET y la Universidad de Buenos Aires.

## NOMENCLATURA

C<sub>e</sub>: concentración de Ni (II) en solución, en condiciones de equilibrio (mg/g).

K: intensidad de adsorción, modelo de Langmuir (L/mg).

Q<sub>e</sub>: cantidad de Ni (II) adsorbida por unidad de masa de adsorbente, en condiciones de equilibrio (mg/g).

S<sub>BET</sub>: superficie específica (m<sup>2</sup>/g).

V<sub>t</sub>: volumen total de poros (cm<sup>3</sup>/g).

X<sub>m</sub>: capacidad máxima de adsorción, modelo de Langmuir (mg/g).

## REFERENCIAS

- Ahmedna M., Johns M. M., Clarke S. J., Marshall W. E., Rao R. M. (1997). Potential of agricultural by - product - based activated carbons for use in raw sugar decolourisation. J. Sci. Food Agric. 75, 117-124.
- Bahrton A. (1998). Preparation of activated carbons from a fast growing tree species, Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia.
- Basso M. C. (2001). Tesis doctoral (en preparación). Universidad de Buenos Aires.

- Blanco Castro J., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cukierman A.L. (2000). Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4166-4172.
- Cooney D.O. (1999). *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRS Press LLC, USA.
- Gregg S. J., Sing K. S. W. (1982). *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc., London.
- Heschel W., Klose E. (1995). On the suitability of agricultural by- products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel* 74, 1786.
- Razvigorova M., Budinova T., Petrov N., Minkova V. (1998). Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite. *Wat. Res.* 32, 7, 2135-2139.
- Seco A., Gabaldón C., Marzal P., Aucejo A. (1999). Effect of pH, cation concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removal by a granular activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 911-918.
- Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M. (1999). Surface functional groups on acid-activated nutshells carbons. *Carbon* 37, 1207-1214.
- Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M., Wartelle L. H., McAloon A. (2000). Acid activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology* 71, 87-92.

## ABSTRACT

Activated carbons from the canes of an easily renewable herbaceous species, as feedstock, were prepared by a chemical activation process, in an attempt to develop low cost, highly efficient adsorbents for the treatment of heavy metals wastewater. The resulting carbons exhibited a high effectiveness (>90%) to remove Ni (II) ions from dilute aqueous solutions, used as a model, even superior to that determined for a commercial sample employed for comparison. This may be attributed to the highly developed porous structure and large content of oxygen functional groups on the surface of the prepared carbons. The adsorption isotherms of Ni (II) ions on the prepared carbons was properly described by the Langmuir model. Furthermore, the solution pH was found to influence pronouncedly metal adsorption. A substantial recovery of the metal and carbon samples, was also attained by treatment of the spent carbons using acid solutions.

**Keywords:** activated carbon; wastewater; heavy metals; effluents treatment